

顔料鉍物の可視光反射スペクトルに関する基礎的研究

著者	朽津 信明, 黒木 紀子, 井口 智子, 三石 正一
雑誌名	保存科学
号	38
ページ	108-123
発行年	1999-03-31
URL	http://id.nii.ac.jp/1440/00003544/



顔料鉱物の可視光反射スペクトルに関する基礎的研究

朽津 信明・黒木 紀子*¹・井口 智子・三石 正一*²

1. はじめに

壁画などにおいて用いられている鉱物顔料の色味を記載する場合には、通常は「赤」や「黄色」などの慣用色名が使われる場合が多い。むしろその際には、「明るい」とか「鮮やかな」などの形容で補足される場合が多いものの、こうした表現には客観性が乏しく、従って、ある顔料の色と他の顔料の色とを比較することは困難となる。また、例えば朱とベンガラのように、類似した色味を示す顔料でも材料の違いによって微妙に色味が異なっていたり、あるいは群青と白群のように同じ材料でも粒度などの条件によって異なった色に見えたりすることも、経験的には知られているが、これについても具体的に何がどのように違うかと言う点については、指摘されることは少なかった。通常、物体の色を議論する場合には、その可視光の反射スペクトルを測定する分光測色法が有効となる¹⁾。そこで今回筆者らは、東洋画で用いられる場合が多い、主たる顔料鉱物の可視光反射スペクトルの測定を行い、各波形の特徴を明らかにし、顔料の色について検討を行った。

2. 顔料の測色について

人間が色を感じることができる光の波長は、およそ 380~780 nm の間と言われている²⁾。物体が、この光のうちのどの領域を吸収し、どの部分を反射するかによって、人間の目で感じられるその物体の色味が決められる。この、吸収や反射という性質は、それぞれの物質固有の特性であって、従って物質が同じであればその可視光の反射スペクトルは類似した形になるはずであるし、物質が異なれば、例え肉眼的には類似した色に見えてもスペクトルの形は一般には異なることになる。物質の反射スペクトルを得るには、普通は分光光度計を用いて測定を行う。分光光度計を用いた文化財試料の可視光反射スペクトルの測定は、例えば小町谷^{3,4)}によって東北地方の一部の装飾古墳で既に試みられているが、近年の機器の発達に伴い、現在ではビデオカメラ程度の重量(約 2 kg)、大きさの分光光度計によって、写真撮影と同様な感覚で測色が行えるようになっていく。従って、こうした装置を壁画などの存在する現地に持ち込めば、完全に非破壊・非接触の形で対象となる部分の反射スペクトルを得ることができることになる⁴⁾。今回は、このようにして、実際の壁画などの現場において、それぞれの顔料のスペクトルデータを得て、その色をその場で客観的に記載できる方法を確認することを目的とし、そのための基礎データとして各顔料鉱物のスペクトルを測定した。

3. 方 法

今回行ったスペクトル測定の手順を、図 1 に示す。

まずはじめに、過去に東洋画の顔料として用いられた場合があることが知られている天然鉱物のスタンダード試料を可能な限り入手した。入手試料は、藍銅鉱(Azurite- $\text{Cu}_3(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2$)、ラピスラズリ(Lapis lazuli-複数の鉱物の混合物で、代表的なアウインの組成は $\text{Na}_3\text{Ca}(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{12}$

* 1 東京大学大学院

* 2 東京芸術大学大学院

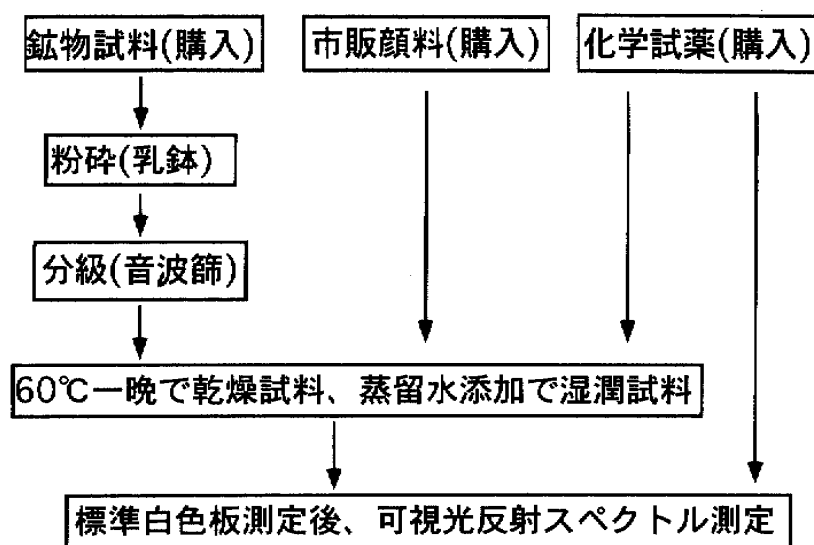


図1 作業過程

(SO_4)), 海緑石 (Glaucanite- $\text{K}(\text{Al}, \text{Fe}, \text{Mg})_2(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$), 孔雀石 (Malachite- $\text{Cu}_2(\text{OH})_2(\text{CO}_3)$), アタカマイト (Atacamite- $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$), 石黄 (Orpiment- As_2S_3), 鶏冠石 (Realger- AsS), 辰砂 (Cinnabar- HgS), 赤鉄鉱 (Hematite- Fe_2O_3), 滑石 (Talc- $\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$) であり, これらの鉱物についてはX線粉末回折によってその結晶の確認を行った。上記の鉱物がそれぞれ顔料として用いられる場合には, 藍銅鉱は群青または白群, 海緑石は緑土, 孔雀石は緑青または白緑, 辰砂は朱, 赤鉄鉱はベンガラという顔料名でそれぞれ呼ばれる場合が多く, それ以外のものでは鉱物名と顔料名とが同様である場合が多い。

次に, 顔料は, 一般には粒度が細かいほど色が明るくなり, 逆に粗いほど暗くなる場合が多いことが経験的に知られているため, こうした粒度の違いによる色の違いを鉱物ごとに確認するために, まず, 上述の得られたスタンダード鉱物の均質な塊を, それぞれステンレス乳鉢で粉碎した後, さらに瑪瑙乳鉢ですり潰し, 得られた鉱物の粉末を, 音波篩を用いて 45, 20, 10, 5 μm のメッシュで順に篩い, それぞれの粒度の試料を得た。また, 鉱物が乾いている時と湿っている時とでは, その色の見え方が違うことも知られている⁵⁾。今回得られた試料はいずれも水に溶けにくい試料であるため, まず 60℃で一晩以上乾燥させて, それを乾燥試料として測定し, しかる後にそれに蒸留水を適量加えて, 土壌物理学で言うところのいわゆる液性限界⁶⁾の状態を作り, それを湿潤試料として別に測定した。

また, これ以外にも, 顔料として使われる場合があることが知られている化合物については, 試薬や市販の顔料を入手し, それについて上記の湿潤試料と乾燥試料をそれぞれ作成した。その試料は, 「密陀僧」(PbO の化学試薬), 「黄土」(市販の顔料), 「鉛丹」(市販の顔料), 「たいしゃ(代赭)」(市販の顔料), 「丹土」(市販の顔料), 「金」(標準試料, 固形物のため湿潤試料はなし), 「墨」(市販の墨), 「マンガン酸化物」(Manganite(MnO_2)の鉱物試料), 「白土」(市販の顔料), 「鉛白」(市販の $\text{Pb}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$ の試薬), 「胡粉」(市販の顔料)である。これらについては, 現実に顔料として利用される場合には成分にもばらつきがある場合が多いと判断され, 従って厳密に色に対する粒度だけの影響を議論することは困難であると予想されたため, 今回は粒度による分級は行わなかった。また, 無機鉱物顔料ではないが, 実際の壁画においては無機顔料と併用さ

れる場合もあったのではないかと考えられている⁷⁾藍とガンボージの試料については、現在用いられているものを入手して、同様に湿潤試料と乾燥試料とを作成した。

試料の可視光反射スペクトルの測定に当たっては、Photo Research 社の分光計 PR 650 を用い、常に試料直径 5 mm の円内の領域を測定対象として非破壊・非接触で行った (図 2)。なお、測色に当たっては、光源照明として、通常のタングステンの白熱灯を用い、未知試料と同様の条件で常に標準白色板を測定して、光源状態に関してその都度補正しながら、対象部分の反射スペクトル計測を行った。測定波長範囲は 380~780 nm で、測定所要時間は一試料あたり 1~5 秒程度であった。

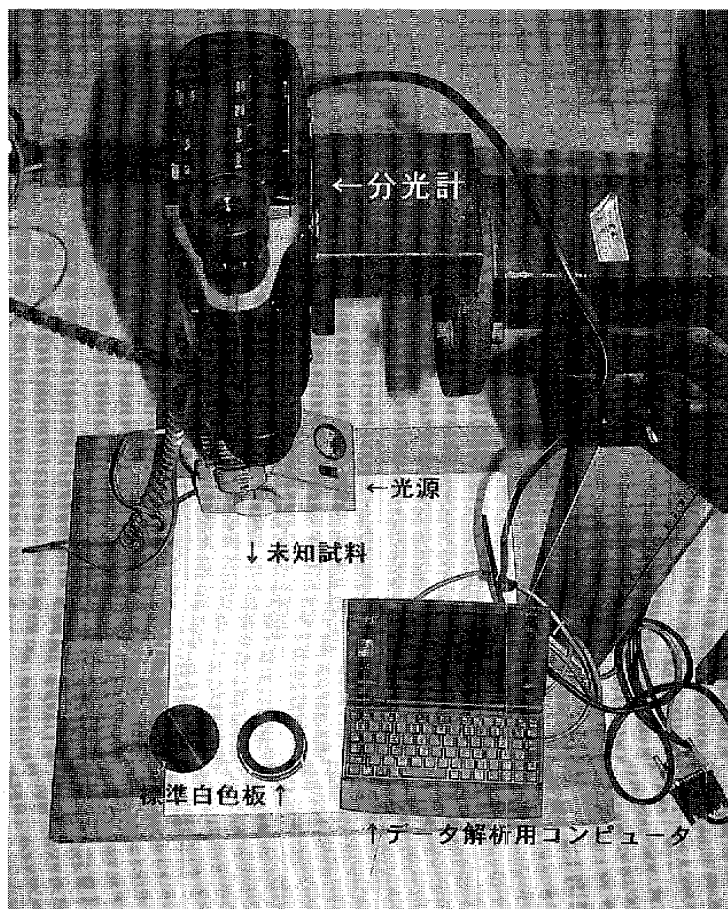


図 2 測定風景

4. 基礎的実験

上述の測定法を評価するために、基本的な実験を行った。これは、測定の再現性の確認と、試料の表面状態や下地の違いによる影響を見るものである。この実験は、試料量が十分に得られた藍銅鉱の 20~45 μm の乾燥試料を用いて行った。

まず、測定の再現性の確認は、薬包紙上で試料の表面状態などの条件を全く変えずに 5 回連続測定を行った。その結果、5 回の測定で得られた反射スペクトルは、いずれもほぼ完全に一致し、測定の再現性は確認された (図 3)。

次に、表面状態の違いの影響を見るために、薬包紙上で試料表面を押して平坦にした場合と、表面に凹凸を残したままの状態とで比較を行った (図 4)。その結果、表面に凹凸がある場合に

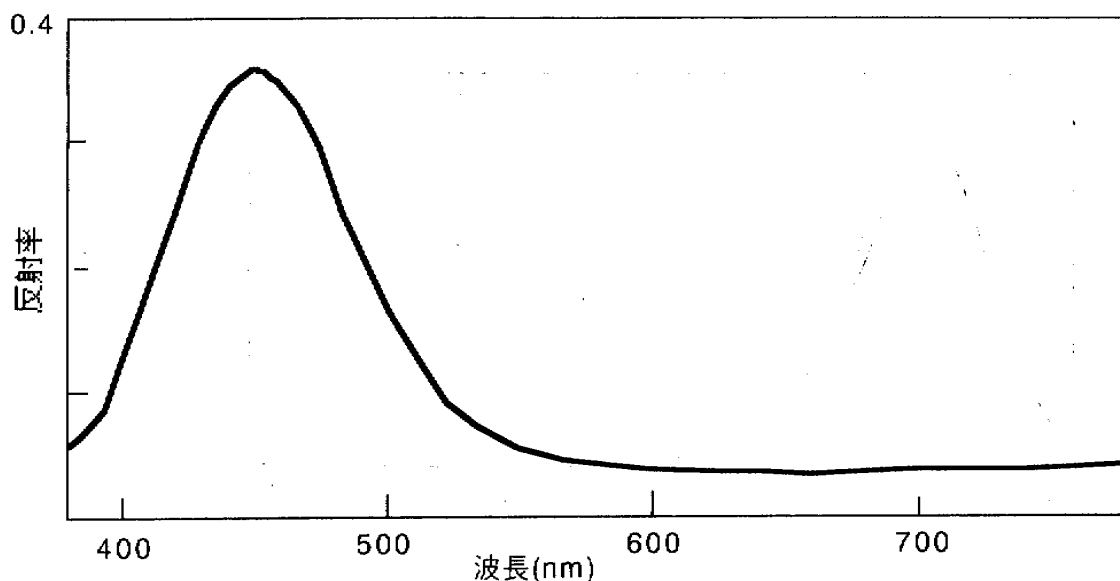


図3 測定の再現性の確認

藍銅鉍の20～45 μm の乾燥試料について、同一条件で5回測定。
条件が同じであれば測定には再現性が確認された。

は、平坦な場合に比べて、若干反射率が相対的に下がる傾向が見られたが、ピーク位置や吸収位置などのスペクトル全体の波形に変化はほとんど見られなかった。下地の違いによる影響は、下地を葉包紙ではなく赤色のもの、黒色のもの、そして透明なプラスチック板として、それぞれ測定を行った（図4）。その結果、下地が黒のものでは反射率が若干下がり、透明なプラスチック上では逆に若干上がる傾向が見られたが、これもいずれもスペクトル全体の波形にはほとんど影響が見られなかった。すなわち、今回の測定法においては、表面状態や下地の違いは、反射率の絶対値には若干の影響を与え得るが、波形変化は生じさせないことが確認された。なお、この結果を踏まえ、実際の試料の測定には、金を除く全ての試料について必ず同種の葉包紙を下に敷き、測定エリア内の試料の厚さがなるべく同一（1 mm 程度）になるように心がけながら試料表面を均質に加圧し、平坦な状態で測定を行った。

5. 各顔料のスペクトルの記載

それぞれの試料から得られたスペクトルを図5～18に示し、その概略を表1にまとめるとともに、順番に以下に解説を施す。

5-1. 青色顔料

・ラピスラズリ（図5） 600 nm 付近に対称形の強い吸収を持ち、400～500 nm と 650 nm 以上を反射する。粒度の違いは、一般には反射率の上下に相当し、細粒なものほど反射率が上がる（明度が上がる）傾向が見られるが、吸収位置が変わっていないため、色相にはさほどの影響はないと思われる。湿潤試料では、同じ粒度で比べると平行に反射率が下がる（明度が下がる）傾向が見られ、また粗粒試料ではそれとともに吸収が飽和するために全体の起伏が小さくなる場合も見られるが、波形変化は生じていないので、湿潤による色相の変化は少ない。

・藍銅鉍（図6） 400～500 nm に特徴的な反射を示し、それ以外の反射率は低いスペクトル。近

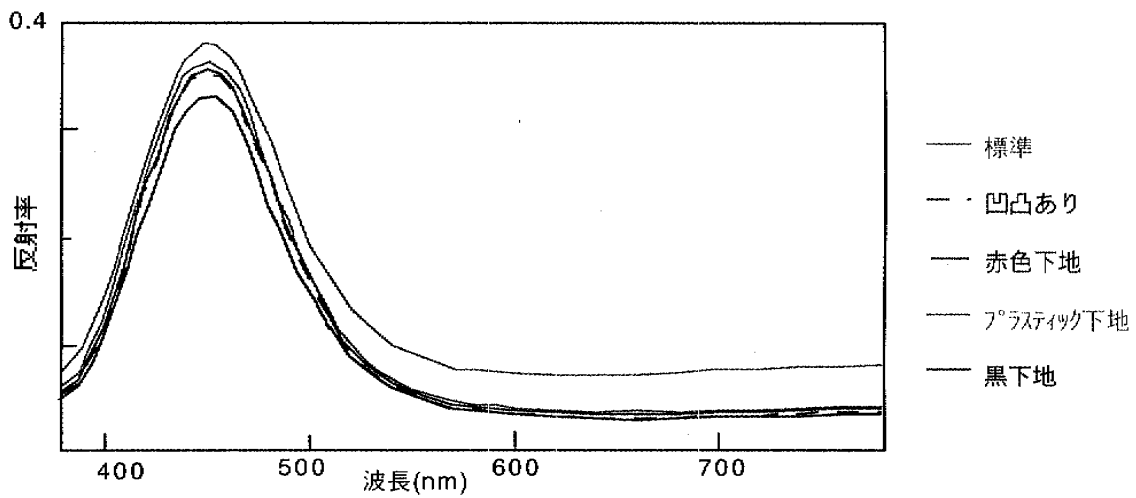


図4 下地や表面状態の違いの影響
藍銅鉍の20~45 μm の乾燥試料について、表面状態と下地を変えて実験。
標準は、薬包紙上で、表面を平らにしたもの。
凹凸ありは、同条件で、表面に凹凸があるままの試料。
赤、黒、プラスチックは、それぞれの下地を置いた場合。

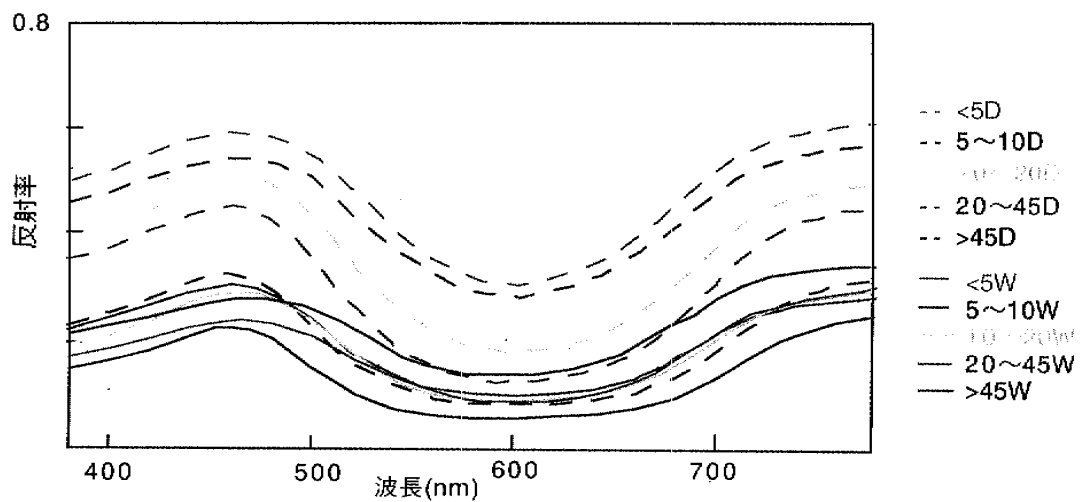


図5 ラピスラズリの可視光反射スペクトル
凡例の数字は粒度を示し、単位は μm 。
Dは乾燥試料，Wは湿潤試料を示す。以下の図も同様。

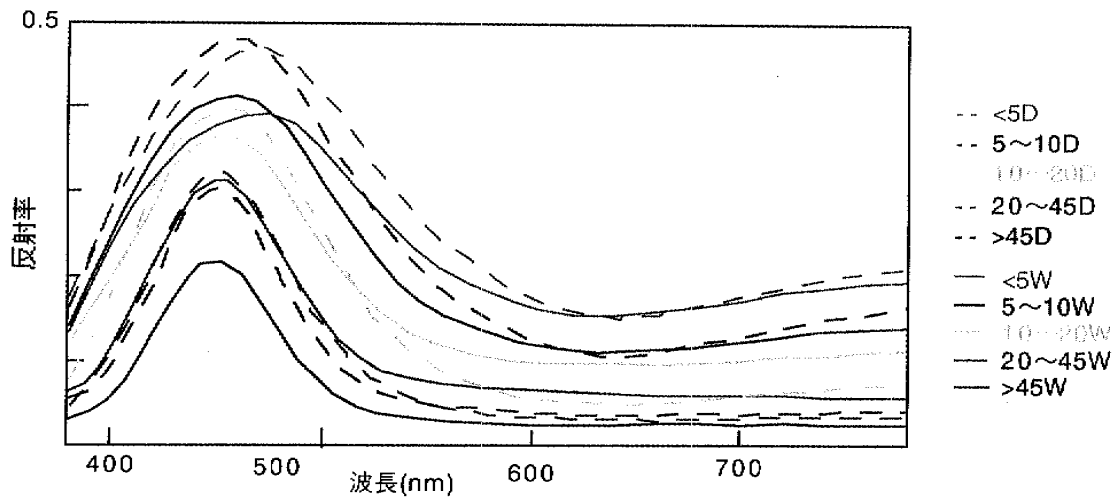


図6 藍銅鉍の可視光反射スペクトル

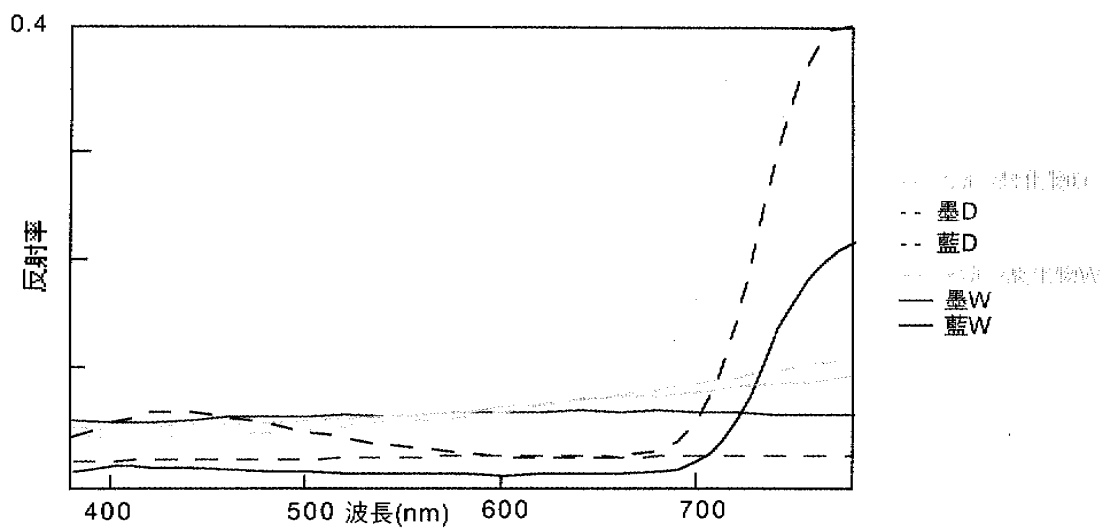


図7 藍, 墨, マンガン酸化物の可視光反射スペクトル

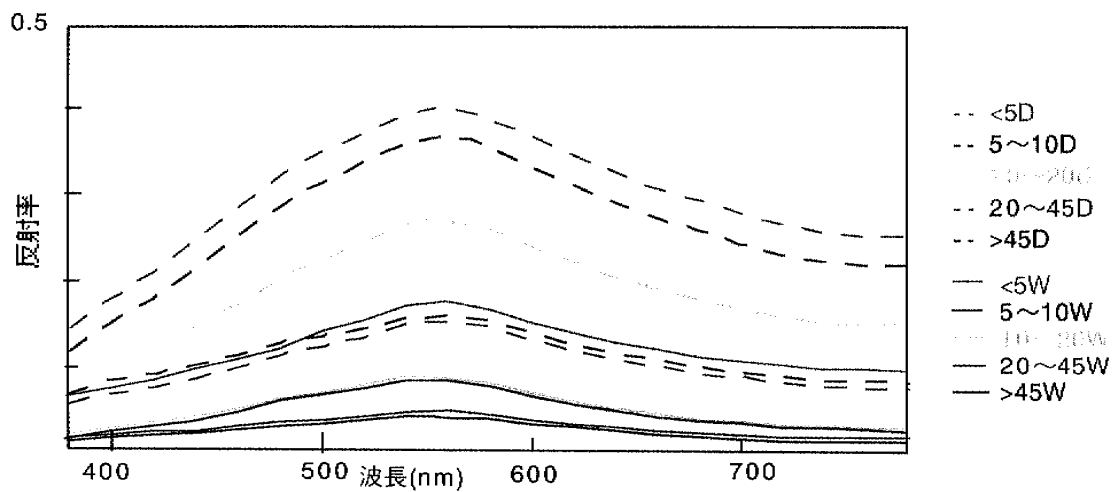


図8 海緑石の可視光反射スペクトル

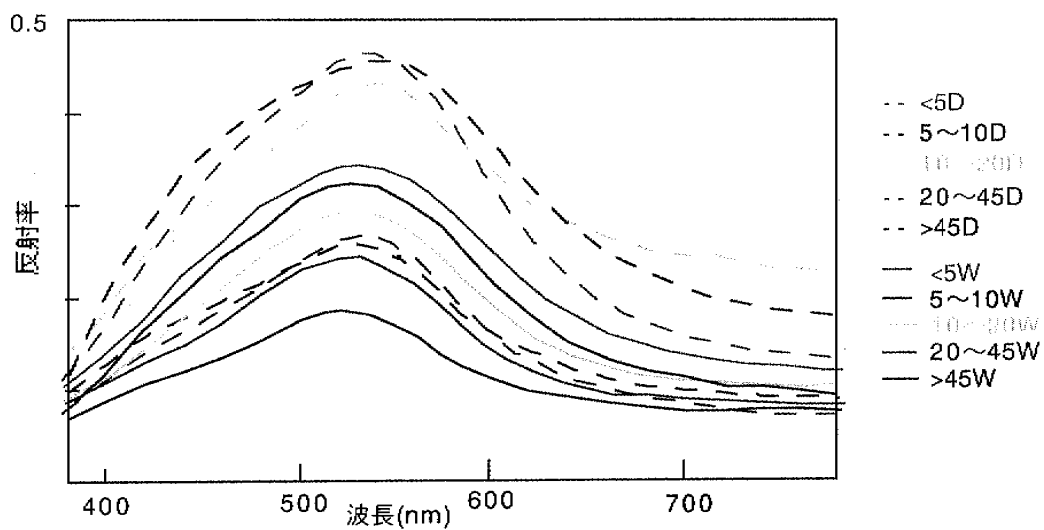


図9 孔雀石の可視光反射スペクトル

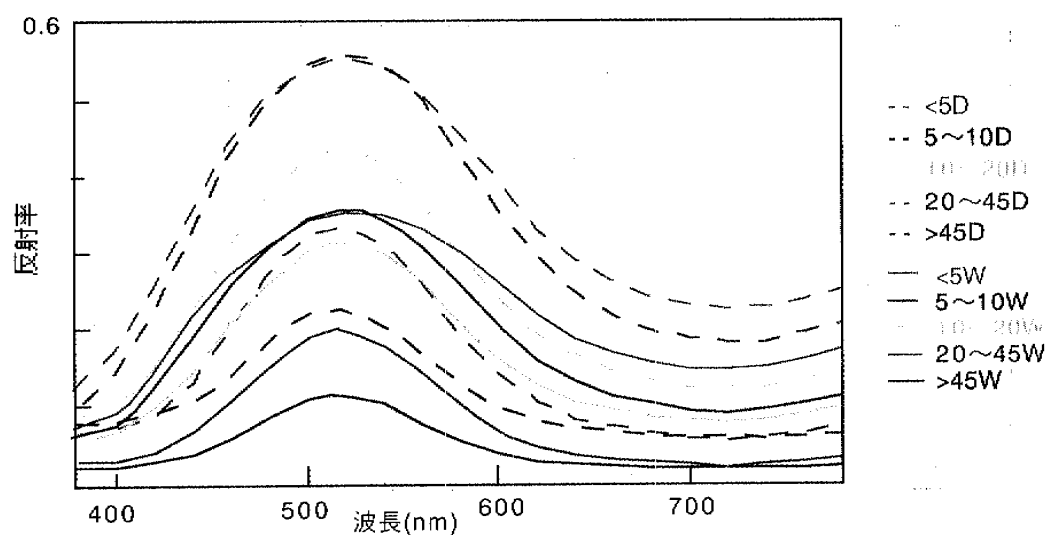


図10 アカマイトの可視光反射スペクトル

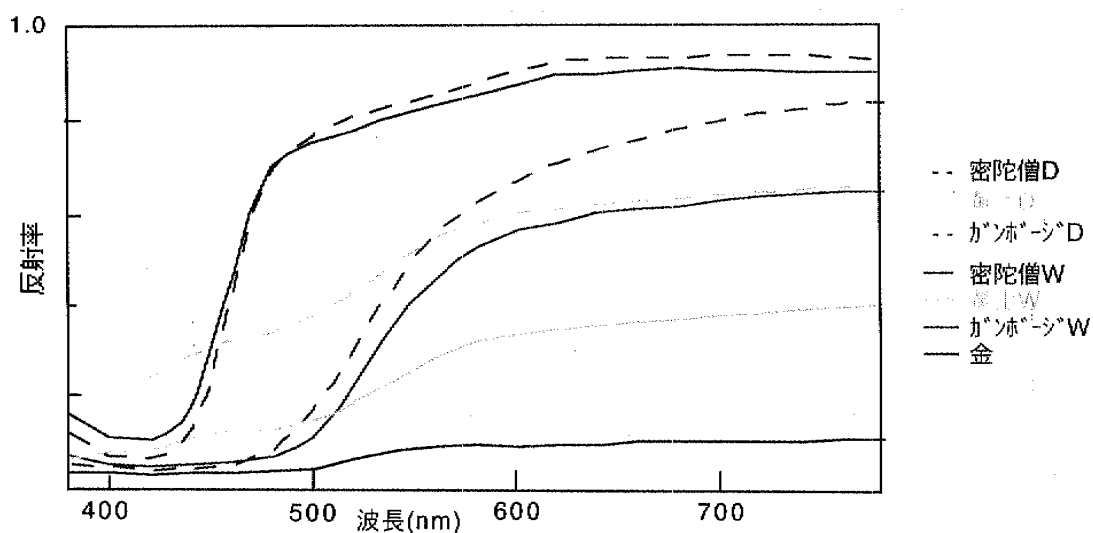


図11 各種黄色顔料の可視光反射スペクトル

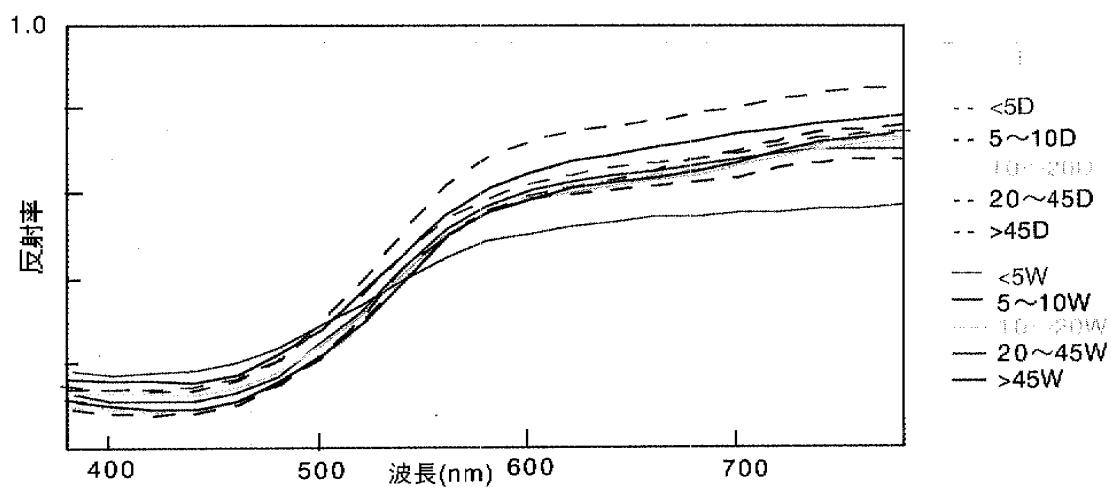


図12 石黄の可視光反射スペクトル

5 μm 以下の湿潤試料は、試料量が少なかったため、表面状態などの測定条件が、他の試料と同様にできていなかった可能性がある。

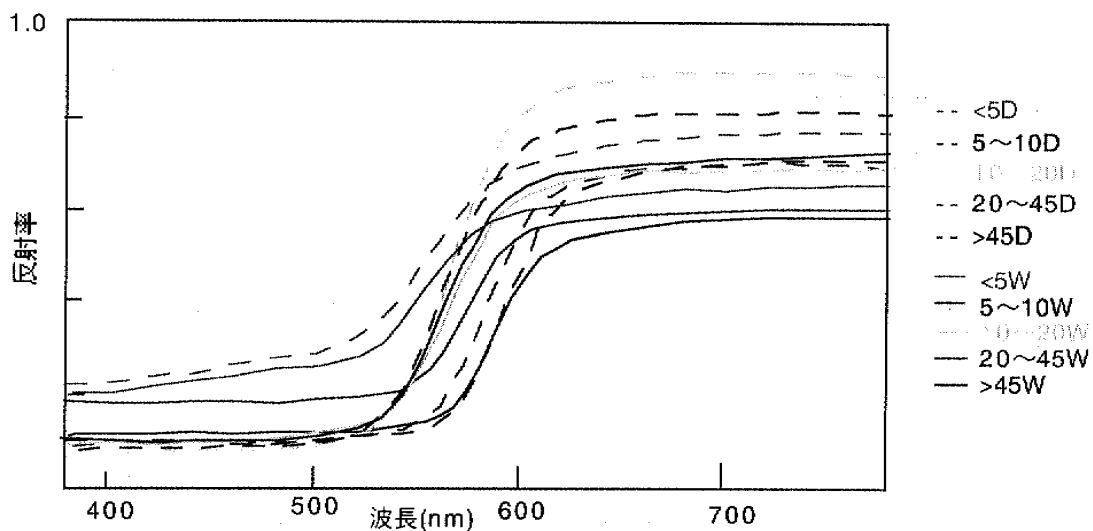


図13 鶏冠石の可視光反射スペクトル

5 μ m以下の各試料は、試料量が少なかったため、表面状態などの測定条件が、他の試料と同様にできていなかった可能性がある。

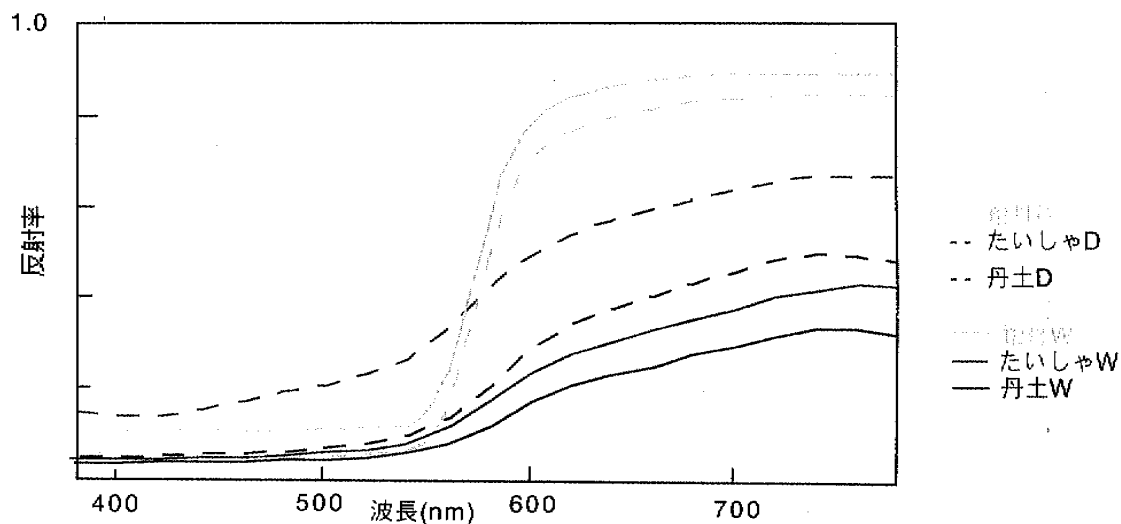


図14 各種赤色顔料の可視光反射スペクトル

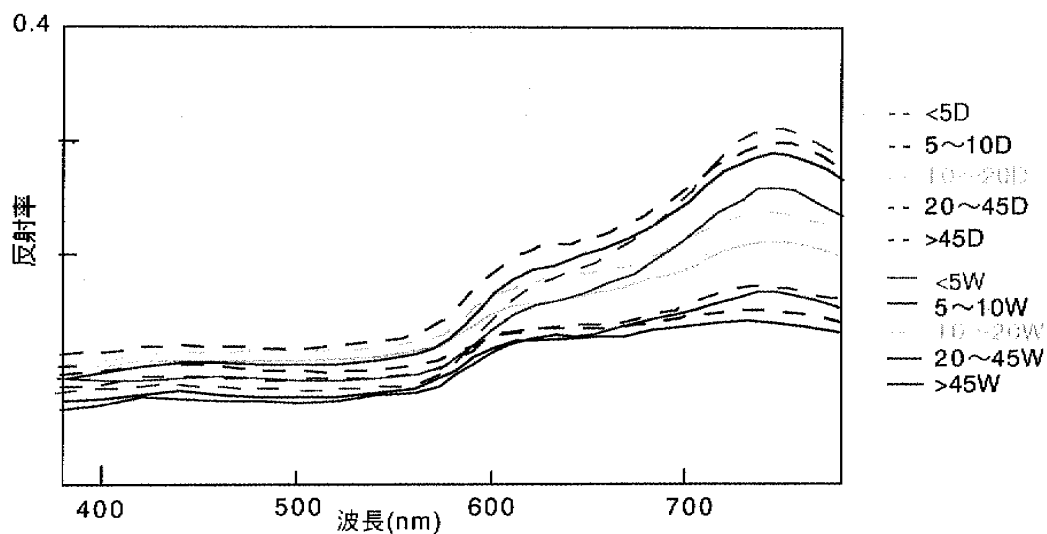


図15 赤鉄鉱の可視光反射スペクトル

5 μ m以下の各試料は、試料量が少なかったため、表面状態などの測定条件が、他の試料と同様にできていなかった可能性がある。

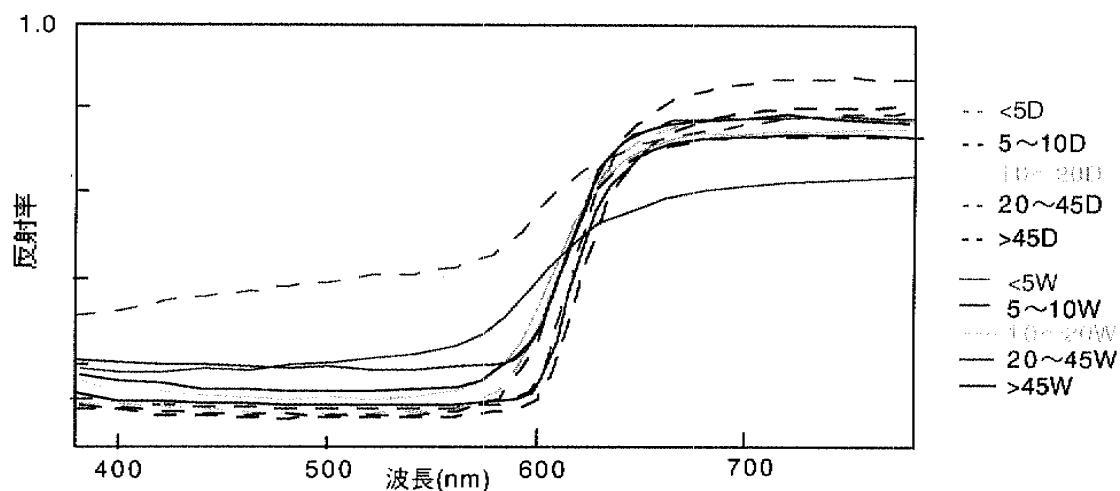


図16 辰砂の可視光反射スペクトル
5 μ m以下の各試料は、試料量が少なかったため、表面状態などの測定条件が、他の試料と同様にできていなかった可能性がある。

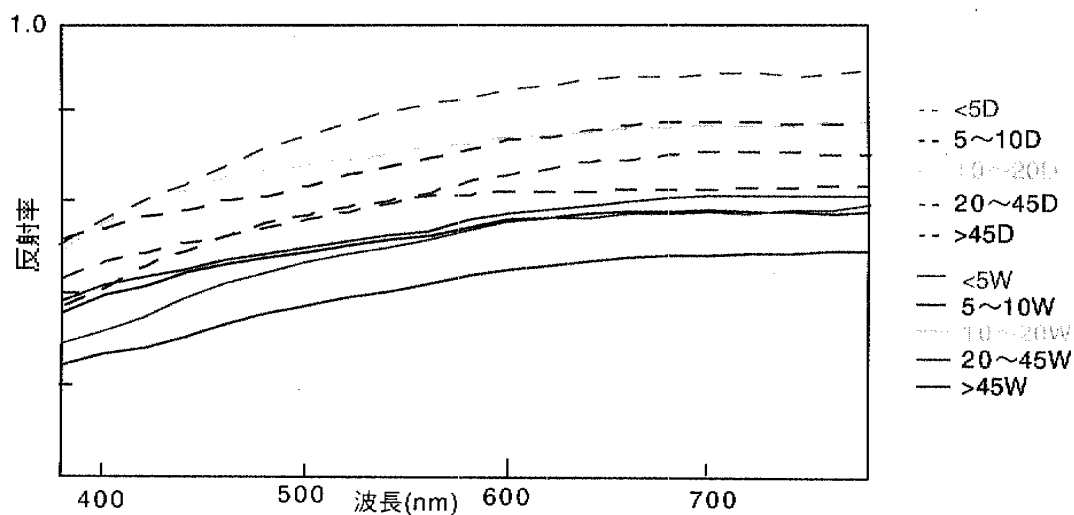


図17 滑石の可視光反射スペクトル
10 μ mの湿潤試料は、試料量が少なく測定（調整）不能であった。

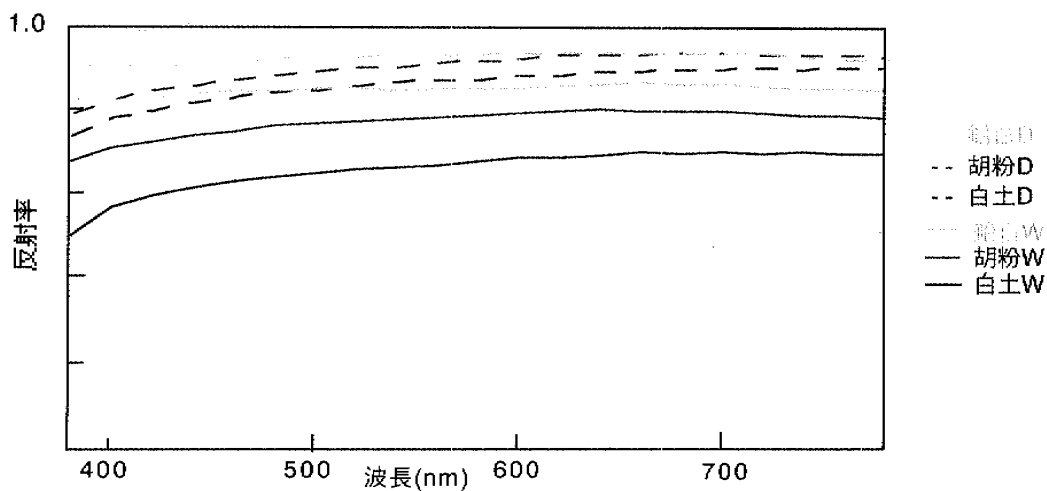


図18 各種白色顔料の可視光反射スペクトル

表1 測定結果一覧

鉱物名	英語名	相当顔料名	化学組成 (主要なもの)	特徴的な反射	主吸収帯	粒度	湿潤
ラピスラズリ	Lapis lazuli	ラピスラズリ	$\text{Na}_3\text{Ca}(\text{Si}_3\text{Al}_3)\text{O}_{12}(\text{SO}_4)$	460, >650nm	600nm	A	I
藍銅鉱	Azurite	群青	$\text{Cu}_3(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2$	450(-470)nm	640nm	B	II
*1)	Indigo	藍	*1)	420, >750nm	680nm 付近	*6)	I
マンガナイト	Manganite	マンガン酸化物	MnO_2	*5)	*5)	*6)	III
*3)	*3)	墨	C *3)	*5)	*5)	*6)	IV
海緑石	Glauconite	緑土	$\text{K}(\text{Al}, \text{Fe}, \text{Mg})_2(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	560nm	>780nm	A	I
孔雀石	Malachite	緑青	$\text{Cu}_2(\text{OH})_2(\text{CO}_3)$	530,(420)nm	>780nm	A	I
アタカマイト	Atacamite	4)	$\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$	520nm	720nm	A	I
金密陀*2)	Massicot*2)	密陀僧	PbO	>480nm	430nm	*6)	II
*3)	*3)	黄土	発色の原因は $\text{FeO} \cdot \text{OH}$ か? *3)	>560nm	500nm	*6)	I
*1)	Gamboge	ガンボージ	*1)	>560nm	480nm	*6)	II
金	Gold	金	Au	>560nm	500nm	*6)	*6)
石黄	Orpiment	石黄	As_2S_3	>580nm	480nm	C	III
鶏冠石	Realger	鶏冠石	AsS	>600nm	530nm 付近	B	II
鉛丹*3)	Minium	鉛丹	Pb_3O_4 *3)	>600nm	550nm	*6)	IV
*3)	*3)	たいしゃ	発色の原因は Fe^{3+} か? *3)	740nm*7)	550nm	*6)	I
*3)	*3)	丹土	発色の原因は Fe^{3+} か? *3)	740nm*7)	550nm	*6)	I
赤鉄鉱	Hematite	ベンガラ	Fe_2O_3	740*7),(450)nm	560,670nm	A	I
辰砂	Cinnabar	朱	HgS	>640nm	580nm 付近	B	II
滑石	Talc	*4)	$\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	*5)	*5)	C	I
水白鉛*2)	Hydrocerusite*2)	鉛白	$\text{Pb}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$	*5)	*5)	*6)	I
方解石*3)	Calcite*3)	胡粉	CaCO_3 *3)	*5)	*5)	*6)	I
*3)	*3)	白土	$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$? *3)	*5)	*5)	*6)	I

注：以下は、あくまでも今回の実験で用いた試料に関する定義・記載であって、一般論としての意味は持たない。

*1) 無機鉱物ではなく有機物であるため鉱物名は持たず、また化学組成も特定しにくい。

*2) 化学試薬のため、相当顔料名は言及できるが、鉱物名とは一対一対応しない。

*3) 市販の顔料であるため、厳密な組成は言及できない。また複数鉱物の集合体の場合もあるため、鉱物名も記載しにくい。

*4) 日本ではあまり顔料として使われていないため、特別な顔料名がない。

*5) 吸収もピークも、特徴的なものは殆ど確認できない。

*6) 今回は、影響調査を行っていない。

*7) 600nm 以上の全域で特徴的な反射を示すが、その中で 740nm 付近がピークとなっている。

A：一般に、粒度が細かくなると、波形にはあまり変化はなく、反射率が全体的に高くなる傾向が見られる。

B：一般に、粒度が細かくなることによって、吸収の肩がシフトするためにピーク位置（色相）にも変化が見られる。

C：粒度変化の影響が、不明瞭。

I：湿潤の影響では、一般に反射率が全体的に低くなるだけで、波形にはあまり変化がない。

II：湿潤試料では、波形にはあまり変化はなく、一般にその吸収の起伏が小さくなる。

III：湿潤試料と乾燥試料とのスペクトルの違いが、あまりはっきりとはわからない。

IV：湿潤試料では、反射率が全体的に高くなるだけで、波形にはあまり変化がない。

赤外域の反射率がさほど高くないため、上述のラピスラズリとは明瞭に異なる。本来の吸収位置は 640 nm 付近にあると推定されるが、粗粒試料ではその吸収が飽和されて低波長側まで反射率が低いままになってしまうため、特徴的な反射位置もそれに伴って低波長側にシフトし、青の色味が深くなることになる。逆に粒度が細かくなると、反射率（明度）が上がるだけでなく、本来の吸収がはっきりしてきてピーク位置が高波長側にシフトしてくるため、色相においても若干緑がかった青に感じられる。同じ粒度で比較すると、湿潤試料の場合にはピーク位置は変わらずに起伏が小さくなるので、彩度が下がって感じられる。

・藍（図 7） 乾燥試料では 420 nm 付近にブロードな反射を示し、近赤外域が極端に上がる特徴を持つ。上述のラピスラズリや藍銅鉱とは明瞭に識別可能。湿潤試料では、反射率が極端に下がって特徴的な反射が不明瞭になるため、色味はほとんど感じられなくなる。

5-2. 黒色顔料

・マンガン酸化物（図 7） 反射率が極端に低く、全体が吸収しているため特徴がはっきりしないが、わずかに紫外域に向かって反射率が下がっており、可視域全体を通じて若干左傾斜の傾向が見られる。湿潤試料では、僅かにその傾斜が緩くなっているようにも見えるが、あまりはっきりしない。

・墨（図 7） 全体に反射率が低くフラットで、特徴が全くない。湿潤試料では、反射率が上がって観察された（今回は市販の墨を用いたため、これは鉱物に起因する性質ではなく、膠のような有機物が表面に膜を作り、それが反射率の上昇を引き起こした可能性もある）。

5-3. 緑色顔料

・海緑石（図 8） 560 nm 付近に特徴的な反射を示す「へ」の字型の単純なスペクトル。一般に細粒なものほど反射率が上がる傾向が見られ、また同一粒度の湿潤試料では反射率が下がる傾向が見られるが、いずれも波形変化がないので、色相の変化は乏しい。

・孔雀石（図 9） 530 nm 付近に特徴的な反射を示すサインカーブ状のスペクトルで、吸収位置は 780 nm 以上にあると推定されるため近赤外域に向かって単調に下がり続ける。また、470 nm 付近に小さな吸収が見られる関係で、420 nm 付近にも僅かにピークのようなものが感じられる。一般には細粒なものほど反射率が上がり、また吸収帯が深くなるので彩度が増す傾向が見られるが、ピーク位置はさほどずれないため色相の変化はそれほどない。湿潤試料でも、同一粒度で見ると反射率が下がる傾向が見られるが、色相変化は乏しい。

・アタカマイト（図 10） 520 nm 付近に特徴的な反射を示すサインカーブ状のスペクトルだが、上述の孔雀石とはピーク位置が僅かに異なり、また吸収位置が 720 nm 付近のために近赤外域の反射率が上昇傾向になる点が異なる。一般には粒度が細かくなると反射率が上がる傾向が見られるが、ピーク位置はさほどずれないため色相の変化はそれほどない。湿潤試料でも、同一粒度で見ると反射率が下がる傾向が見られるが、色相変化は乏しい。

5-4. 黄色顔料

・密陀僧（図 11） 430 nm 付近に極めて特徴的な吸収を持ち、それ以上の波長域の反射率が極端

に高い。湿潤試料でもほとんど変わらないが、僅かに起伏が小さくなっているようにも見えるので、彩度が下がるのかも知れない。

・黄土 (図 11) 　なだらかな右上がりのスペクトルで、500 nm 付近に緩い吸収がある他は吸収がはっきりしない。起伏が緩い (彩度が低い) 点で他の黄色顔料とは明瞭に識別可能である。湿潤試料では反射率が下がるが、色相にはほとんど変化はない。

・ガンボージ (図 11) 　480 nm 付近に吸収を持ち、560 nm 以上の反射率が高くなるスペクトルで、波形は後述の石黄のスペクトル (図 12) と類似する。湿潤試料では、起伏が小さくなる (彩度が下がる) とともに吸収が飽和して、吸収の肩が僅かに高波長側にシフトして感じられるが、はっきりとしたことはわからない。

・金 (図 11) 　正反射光を極力除いて測定したため、全体的に反射率が低くはっきりとはしないが、500 nm 付近に吸収を持ち 560 nm 以上の反射率が高くなるスペクトルで、反射率の絶対値は異なるが波形そのものは上述のガンボージや後述の石黄にも類似する。

・石黄 (図 12) 　480 nm 付近に吸収を持ち 580 nm 以上の反射率が高くなるスペクトルで、波形は先述のガンボージや金とも類似する。粒度による変化も、湿潤による変化も、あまり顕著には見られず、傾向ははっきりしない。

5-5. 赤色顔料

・鶏冠石 (図 13) 　530 nm 付近に吸収を持ち 600 nm 以上の反射率が高くなるスペクトル。ただし粒度が粗い場合には、藍銅鉱と同様に吸収帯の飽和が見られ、560 nm 付近まで反射率が低いままなので、色相が若干赤みを帯びる。逆に粒度が細かいと反射率が上がるだけでなく、吸収がはっきりしてその肩が低波長側にシフトするため、若干黄色みがかって見えることになる。湿潤試料では、同じ粒度で比べると一般には起伏が小さくなるので、彩度が下がる方向になると思われるが、それ程はっきりとした傾向ではない。

・鉛丹 (図 14) 　550 nm 付近に大きな吸収を持ち、600 nm 以上の反射率が極端に高くなるスペクトルで、先述の鶏冠石 (図 13) の粒度が粗い場合にはスペクトルの波形が若干類似するが、今回の試料で比較する限りは鉛丹の方が吸収がはっきりして起伏が大きい。湿潤試料では、反射率が上がるが、色相変化はほとんどない。

・たいしゃ・丹土 (図 14) 　550 nm 付近に緩やかな吸収を持ち、600 nm 以上が緩く右上がりになるスペクトルは、後述の赤鉄鉱の特徴的な波形 (図 15) とよく類似しており、発色の原因は同様であると思われるものの、これに比べて若干吸収が小さく起伏が乏しく感じられる。湿潤試料では反射率のみが変化して下がるだけで色相に変化はないと思われる。なお、今回入手した「たいしゃ」と「丹土」の波形は反射率の絶対値を除いてはよく類似しており、両者の違いは単に呼び方だけの問題のように感じられる。

・赤鉄鉱 (図 15) 　560 nm 付近に大きな吸収を持ち、670 nm 付近にも小さな吸収を持つため 600 nm 以上の波形が平坦にならずに二段階の山になる極めて特徴的なスペクトルで、他の赤色顔

料とは明瞭に識別可能である。一般には、粒度が細かくなると、波形は変わらないままで反射率が上がる（明度が上がる）が、粒度が粗いものでは、金属光沢に起因するとみられるごく小さなピークが 450 nm 付近に観察されるようになるため、こうした試料では色味が紫がかかることになる。同一粒度の湿潤試料では反射率が下がる傾向にあるが、波形に違いがないので色相はほとんど変わらない。

・辰砂（図 16） 580 nm 付近に大きな吸収を持ち、640 nm 以上の反射率が極端に高くなるスペクトルで、先述の赤鉄鉱とは明瞭に識別可能である。鶏冠石と同様に粒度が粗いものでは吸収が飽和してしまい、高波長側まで反射率が低いままになるため、若干紫がかった色味になる。逆に粒度が細かくなると、オレンジ色方向へ色味がシフトするが、反射率の絶対値はそれ程変わらず、明度にはそれほどの影響は感じられない。湿潤試料では、鶏冠石同様に同じ粒度で比べると一般には起伏が小さくなるので、彩度が下がる方向になると思われるが、これもそれ程はっきりとした傾向ではない。

5-6. 白色顔料

・滑石（図 17） 全体の反射率が高く、緩やかな右上がりのスペクトルで、目立った吸収は全くない。粒度によるちがいは傾向がはっきりせず、それよりも試料調整の段階での埃の吸着などの状況による反射率の違いが現れてしまっているようである。同じ粒度で比べると、一般には湿潤試料の方が反射率が下がる傾向が見られるが、その変化の幅は一様ではない。

・胡粉・鉛白・白土（図 18） いずれも反射率が高く、吸収はほとんど見られない。鉛白に比べると白土や胡粉は若干紫外域に向かって反射率が下がっているように見えるが、いずれにしろ比較は難しい。なお、いずれでも湿潤試料では反射率が下がる傾向が見られる。

6. 考 察

以上の結果から、顔料鉱物の可視光反射スペクトルについて議論を行う。

まず、個々の鉱物において、粒度の違いによる色への影響を見てみると、石黄などの特殊な例を除くと、概して粒度が細かくなるにつれ、スペクトルの波形はほとんど変わらないままで反射率が高くなる（色が明るくなる）傾向が観察された。これは、細粒化によって鉱物表面での乱反射が増すことに起因していると考えられ、経験的に感じられていた印象を厳密に確認できたことになる。ただし、一部の鉱物では、粒度の変化が見かけのピーク位置をシフトさせており、単に明るさだけではなく、色相（色味）も変化させることが明らかにされた。今回測定を行った鉱物では藍銅鉱（群青）、辰砂（朱）、鶏冠石の三つがこのグループに属する。これらはいずれも亜金属光沢（瑠璃光沢）をもつ鉱物であるため、結晶面での正反射光が影響している可能性が考えられるが、それ以上具体的な原因については今のところ何とも言えない。なお、この現象は、あくまでも今回用いた試料において確認されただけであって、それがそれぞれの鉱物の持つ普遍的な性質であるかどうかについては更なる検証が必要であるが、少なくとも今回は、均質な試料を粒度だけで分類して観察を行っているため、この現象は成分の微妙な違いなどではなく、粒度の違いのみに起因したものであることは確実に言及できる。従って、実際の顔料においても、上記で指摘した鉱物顔料については、単に粒度を違えただけでも、明るさだけではなく色味も変化してくる可能性を指摘することができるだろう。また、今回の観察では、石黄と滑石では粒度による色への影響が不明瞭だったが、滑石のところで既に指摘したとおり、これには今回の試料調整の

段階の問題も影響していると考えられるため、今のところは議論を差し控えることとする。

次に、濡れの影響についてであるが、これについても鉛丹などの特殊な例を除くと、一般には湿潤試料の方が乾燥試料に比べて、スペクトルの波形はほとんど変わらずに反射率が下がる（色が暗くなる）傾向が観察された。これは、乾燥試料の粒子表面や空隙を、湿潤時には水が充填することによって乱反射が減じることに起因していると考えられ、これも経験的に感じられる傾向⁹⁾を客観的に確認できたことになる。ただし、湿潤によって、反射率の絶対値変化と言うより、吸収が小さくなることによって波形の起伏が小さくなる（彩度が下がる）試料も観察された。このタイプには、藍銅鉱（群青）、辰砂（朱）、鶏冠石の三鉱物の他に密陀僧とガンボージも含められるだろう。その原因についてははっきりしたことはわからないが、こうした性質を示すものが先述の粒度の影響が特徴的だった鉱物と一致しているため、あるいはこの両者の性質には何らかの関係があるのかも知れない。また、石黄とマンガン酸化物では湿潤の影響ははっきりしなかったが、その原因についてもはっきりしたことは言えない。そして鉛丹と墨では、逆に湿潤試料の方が反射率が高くなっていたが、これも墨のところで既に指摘したとおり、今回の試料調整の段階の問題も影響していると考えられるため、今のところは議論を差し控えることとする。

7. まとめと展望

最後に、今回得られたそれぞれの鉱物の反射スペクトルを比較してみよう。これまでの考察から、従来から経験的に感じられている粒度や濡れ具合の違いによる色味の変化は、全体の反射率の上下や稀に吸収の大小などには影響を与えることはあっても、スペクトルの波形そのものを変化させてしまうようなものではないことがわかった。従って、顔料の粒度が異なっている、また湿潤状態が異なっている、あるいは最初に基本的実験を行ったように、下地が違っていても表面状態が違っていても、そのことによってその鉱物の全体としてのスペクトル波形が大きく変化することは考えにくい。そこで、今回得られた各顔料鉱物の反射スペクトルの概形を比較してみると、それらはそれぞれの鉱物に特徴的なものであって、一般には鉱物が異なればスペクトルも異なっている場合が多いことがわかる。これは、例えば藍銅鉱（群青）とラピスラズリ、孔雀石（緑青）と海緑石（緑土）、密陀層と黄土と石黄、鉛丹と赤鉄鉱（ベンガラ）と辰砂（朱）など、肉眼的には類似して見える色を呈していても、今回得られたその反射スペクトルの波形は、基本的に異なったものとして識別可能であることから実感される。むしろ、石黄とガンボージのように、物質が異なってもスペクトルが類似するような場合もあるため、反射スペクトルの類似だけをもって同一物質と一概に特定することはできないものの、ある未知の顔料試料があった場合には、その可視光反射スペクトルが与えられれば、上述の記載に照らすことによって、可能性の高い鉱物、可能性の低い鉱物程度のおおよその見当付けを行うことはできるであろう。

今回測定を行った方法は、既に述べたとおり、ビデオカメラ程度の大きさの装置を用いて、通常の写真撮影程度の手間で非破壊・非接触で対象となるエリア（今回行ったのは直径5 mm、場合によっては1 mm径でも測定可能）の反射スペクトル測定を行えるものである。実際、既に筆者らのうちの朽津⁹⁾は、同様の方法を用いて古墳に使われている赤色顔料のスペクトルを測定し、その結果から用いられている顔料の推定を行い、この方法が現場においても十分実用可能であることを示している。今回は、赤色顔料だけでなく、他の様々な色についても、それを表現するのに壁画などで用いられることの多い各種顔料鉱物のスペクトルを得ることができたので、今後は、複数種類の顔料の混合や、顔料の変質、表面付着物などが反射スペクトルに与える影響などについて、さらに細かい検討を進めていけば、試料採取が不可能な壁画顔料などについて、現場で非破壊・非接触の形で瞬時に顔料鉱物を推定していくことが、ある程度可能になるであろうことが

期待される。

謝 辞

本研究で用いた試料のうち、藍とガンボージの試料は㈱デンマテリアルの下山進氏から、海緑石の試料は東京大学（当時）の山本信治氏からそれぞれご提供いただき、また金の標準試料は東京国立文化財研究所の早川泰弘氏所蔵のものを利用させていただいた。また、その他の顔料鉱物と市販顔料、化学試薬の入手に際して、東京大学の田賀井篤平氏、工業技術院地質調査所の豊遙秋氏、東京国立文化財研究所の木川りか氏に一部便宜をお計りいただいた。以上を記して、御礼申し上げます。

引用文献等

- 1) 江森康文，大山正，深尾謹之介：色，pp.223，朝倉書店，(1979)
- 2) 小町谷朝生：清戸迫横穴装飾古墳壁画の色彩—古墳の視知覚的研究 1—，東京芸術大学美術学部紀要，**20**，67-87 (1985)
- 3) 小町谷朝生：福島県・中田横穴古墳の色彩—古墳の視知覚的研究 2—，東京芸術大学美術学部紀要，**21**，1-21 (1986)
- 4) 朽津信明：岡田山 1 号墳の赤色顔料，島根県立八雲立つ風土記の丘，**151**，1-4 (1998)
- 5) 満下淳二，石沢一吉，遠藤司，竹内俊昭：岩石の色彩測定と風化区分および物性値評価への応用に関する検討，応用地質，**38**，370-385 (1998)
- 6) 液性限界：土壤がそれ以上水分を含むと，塑性を失い流動性を示すことになる，その限界の含水量のことを示す。今回は，「紬地盤工学会 (1990) 土質試験の方法と解説，615 p」に準ずる形で湿潤試料を作成した。
- 7) 山崎一雄：古文化財の科学，思文閣出版，352 (1987)

Basic Research on the Reflectance Spectra of Mineral Pigments

Nobuaki KUCHITSU, Noriko KUROKI*¹,
Satoko INOKUCHI and Shoichi MITSUISHI*²

Visible reflectance spectra of minerals were examined in order to specify the color of pigments objectively. First, already determined single-crystal minerals were crushed and sifted. Then the dried and the wetted samples were prepared respectively, and measured by a spectrometer. As the result, compared within the same mineral, finer grained samples tend to show higher reflectance than coarser grained ones with minor change in the positions of the peaks and the absorptions. And within the same grained samples, the wet sample normally shows lower reflectance than the corresponding dry one with very little change in the positions of the peaks and the absorptions. Accordingly, it is concluded that the overall aspects of the reflectance spectra of mineral pigments are hardly influenced by local conditions (such as grain size distribution or water content) of the samples but mostly by the crystal structures themselves. This fact means that the pigments can be roughly estimated based on the reflectance spectra. The spectrometer used in this study is portable, and can work without any contact on the samples, so the method to examine reflectance spectra in this study will contribute to the immediate identification and assessment of pigments used for paintings without any destruction.

* 1 The University of Tokyo

* 2 Tokyo National University of Fine Arts and Music